



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 195 12 778 C 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 J 11/22
C 08 F 283/06
C 08 L 75/04
C 08 G 18/63
// C 08 J 11/26, 11/24
(C 08 F 283/06, 220:04,
222:02, 222:04) C 08 F
4/32, 4/04

②1 Aktenzeichen: 195 12 778.1-43
②2 Anmeldetag: 5. 4. 95
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 12. 96

DE 195 12 778 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Bauer, Gunter, Prof. Dr., 73434 Aalen, DE

⑦4 Vertreter:
TER MEER-MÜLLER-STEINMEISTER & Partner,
Patentanwälte, 81679 München

⑦2 Erfinder:
gleich Patentinhaber

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	41 16 700 C1
DE	37 02 495 A1
DE	34 35 014 A1
DE	34 09 402 A1
DE	30 42 804 A1

⑤4 Verfahren zur Herstellung von isocyanatreaktiven Polyoldispersionen und deren Verwendung

⑤7 Verfahren zur Herstellung von isocyanatreaktiven Polyoldispersionen, bei dem Polyurethanabfälle mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden und/oder cyclische Dicarbonsäureanhydride bildenden Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten in Gegenwart von Polyetherolen mit einer Molmasse von etwa 500 bis 6000 g/Mol und einer Hydroxylfunktionalität von 2 bis 5 bei einer Temperatur von etwa 140 bis 250°C einer Abbaureaktion unterzogen werden, wobei die Polyetherole vor, während oder nach der Abbaureaktion mit kohlenstoffungesättigten, carbonylgruppenhaltigen Monomeren einer radikalischen Pfropfungsreaktion unterzogen werden.

Die erhaltenen Polyoldispersionen enthalten nur sehr geringe Mengen an aromatischen Aminen und können problemlos zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden.

DE 195 12 778 C 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von isocyanatreaktiven Polyoldispersionen sowie deren Verwendung zur Herstellung neuer Polyurethane.

Es ist bekannt, Polyurethane (PUR) durch chemische Umwandlung mittels Wasser (Hydrolyse), Aminen (Aminolyse) oder Alkoholen (Alkoholyse) in isocyanatreaktive, flüssige Produkte zu überführen. Insbesondere die Alkoholyse hat sich zu einer auch technisch realisierbaren Methode für das rohstoffliche Recycling von Polyurethanen entwickelt.

Die Alkoholyse von PUR beruht auf einer Gleichgewichtsreaktion, bei welcher zur Spaltung der Urethangruppen überstöchiometrische Mengen an Hydroxylgruppen in Form von Diolen erforderlich sind. Eine Zusammenfassung der bekannten Methoden zur Alkoholyse von PUR findet sich in Kunststoff 81 (1991), S. 301—305.

Werden die Diole bei der Alkoholyse von PUR nicht im Überschuß eingesetzt, bleibt die Alkoholysereaktion auf der Stufe höhermolekularer Bruchstücke stehen. Die dabei erhaltenen, hochviskosen und inhomogenen Produkte eignen sich nicht zur Herstellung von PUR mittels üblichen Verarbeitungsvorrichtungen. Die nach dem bekannten Alkoholyseverfahren hergestellten Polyole sind insbesondere darin nachteilig, daß sie hohe Hydroxyläquivalente aufweisen, wodurch deren Anwendung auf die Herstellung harter PUR-Erzeugnisse beschränkt ist.

Alle bekannten Verfahren sind weiterhin darin nachteilig, daß als Nebenprodukte in nicht unerheblichen Mengen aromatische Amine gebildet werden, die in der Regel als giftig einzustufen und zu deklarieren sind.

Da derart einzustufende Recyclatrohstoffe nur schwer handhabbar sind, wurde versucht, durch aminreaktive Zusatzstoffe diese aromatischen Amine zu binden und auf einen möglichst geringen Gehalt zu reduzieren. Verfahren zur Deaminierung solcher Recyclatpolyole mit verschiedenen Additiven während bzw. nach der Alkoholysereaktion sind beispielsweise in DE-B 41 16 700, DE-A 42 15 014 und DE-A 42 34 335 beschrieben. Um einen tolerierbaren Minimalgehalt an aromatischen Aminen zu erzielen, sind jedoch erhebliche Mengen an Deaminierungsreagentien erforderlich, die sich sowohl kostenerhöhend als auch qualitätsbeeinträchtigend hinsichtlich der Verwendung der Alkoholysepolyole auswirken. Die Möglichkeiten einer praktischer Anwendung des PUR-Recyclings durch Alkoholyse sind dadurch erheblich eingeschränkt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von stabilen isocyanatreaktiven Polyoldispersionen durch chemischen Abbau von Polyurethanabfällen zur Verfügung zu stellen, bei dem die vorgenannten Nachteile der Alkoholyse nicht auftreten, und bei dem insbesondere Recyclatpolyole erhalten werden, die nur eine sehr geringe Menge an aromatischen Aminen und nichtumgesetzten Glykolen enthalten, so daß die Recyclatpolyole sehr viel niedrigere Hydroxylzahlen aufweisen, als bislang herstellbare Alkoholyse-Polyole.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Gegenstand der Erfindung ist zusätzlich die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren her-

gestellten Polyoldispersionen zur Herstellung von neuen Polyurethanen, insbesondere Polyurethanweichschaumstoffen.

Erfindungsgemäß hat sich überraschenderweise gezeigt, daß Polyurethane mit den in Anspruch 1 genannten cyclischen Dicarbonsäureanhydriden und/oder cyclische Dicarbonsäureanhydride bildenden Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten dann stabile, feindisperse, flüssige Polyolprodukte bilden, wenn die Umsetzung in Gegenwart von Polyetherolen durchgeführt wird, die vor oder während der Abbaureaktion mit kohlenstoffungesättigten, carbonylgruppenhaltigen Monomeren einer radikalischen Pfröpfungsreaktion unterzogen werden. Es werden dabei Produkte erhalten, deren Hydroxyläquivalente im Bereich der für die Abbaureaktion eingesetzten Polyetherole liegen. Damit ist es erfindungsgemäß erstmalig gelungen, durch chemischen Abbau von Polyurethanen Rohstoffe zu erzeugen, die nicht nur zur Herstellung harter, sondern auch weicher und nur weitmaschig vernetzter Polyurethane eingesetzt werden können. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich beispielsweise PUR-Weichschaumstoffe in flüssige Polyole umwandeln, deren Hydroxylzahlen deutlich unter 50 mg KOH/g liegen. Dahingegen werden durch die bisher üblichen Alkoholyseverfahren aus den gleichen Weichschaumstoffen Polyole gewonnen, deren Hydroxylzahlen regelmäßig über 200 mg KOH/g liegen.

Ferner enthalten die erfindungsgemäß erhaltenen Polyoldispersionen überraschenderweise nur geringe Mengen an aromatischen Aminen, wie Methylendiphenyldiamin bzw. Toluylendiamin. Bei den gemäß Stand der Technik erhaltenen Alkoholysepolyolen lassen sich dagegen in der Regel 1 bis 2 Gew.-% solcher aromatischen Amine nachweisen, wodurch zusätzliche Maßnahmen für eine Deaminierung erforderlich werden.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es erstmalig, auf direktem Wege die Eigenschaften der Recyclatpolyole den Polyolen anzupassen, die für die Herstellung der eingesetzten Polyurethane verwendet wurden. Zumindest bei weichen Polyurethanen war dies mit den bisher bekannten Alkoholyseverfahren nicht möglich.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich alle Abfälle von Polyurethanen auf der Basis von weichen bis halbharten, gegebenenfalls mit anderen Polymeren und/oder Füllstoffen vermischten Polyurethanen, beispielsweise auf Polyether- oder Polyesterbasis, sowie Polyharnstoffe und deren Copolymere. Die verfahrens- und anwendungstechnischen Gesichtspunkte der Polyurethane, ob füllstoff- und additivhaltig, massig oder geschäumt, sind dabei ohne Bedeutung für das erfindungsgemäße Verfahren. Aus verfahrenstechnischen Gründen ist es jedoch sinnvoll, die Polyurethanabfälle in zerkleinerter Form einzusetzen. Der Zerkleinerungsgrad ist beliebig wählbar und beeinflusst lediglich die Geschwindigkeit der Abbaureaktion. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere auch für Polyurethane, die mit thermoplastischen Kunststoffen, wie Polyolefinen, ABS oder PVC vergesellschaftet und von diesen nur schwer abtrennbar sind. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen können solche Thermoplaste in feinteiliger Form in das Recyclat eingearbeitet werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden für die Abbaureaktion cyclische Dicarbonsäureanhydride und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Derivate, welche üblicherweise bei erhöhter Temperatur, unter Wasser-

abschaltung cyclische Dicarbonsäureanhydride bilden, eingesetzt, ausgewählt aus der Gruppe Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Äpfelsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, dihalogenierte und tetrahalogenierte Phthalsäureanhydride, beispielsweise Di- und Tetrachlorphthalsäureanhydrid oder Di- und Tetrabromphthalsäureanhydrid oder Diels-Alder-Addukte von Maleinsäureanhydrid. Ebenfalls können die diesen Anhydriden zugrundeliegenden Dicarbonsäuren und/oder deren Derivate eingesetzt werden. Erfindungsgemäß können ebenfalls Gemische dieser Verbindung zum Einsatz kommen. Geeignete Dicarbonsäurederivate, welche cyclische Dicarbonsäureanhydride bilden können, sind beispielsweise Ester der Dicarbonsäuren. Das Gewichtsverhältnis der cyclischen Dicarbonsäureanhydride und/oder Dicarbonsäuren und/oder Derivate zu den Polyurethanabfällen beträgt vorzugsweise 0,05—1 : 1, weiter vorzugsweise 0,1—0,5 : 1.

Andere Säuren wie die genannten Dicarbonsäureanhydride und Dicarbonsäuren können beim erfindungsgemäßen Verfahren als Additive, beispielsweise zur Beschleunigung der Abbaureaktion oder zur Erzielung spezieller Eigenschaften, wie der Erhöhung der Flammwidrigkeit, zugesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird geeigneterweise bei Temperaturen von 140 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C durchgeführt, wobei üblicherweise Reaktionszeiten von 1 bis 10 Stunden erforderlich sind. Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäße Abbaureaktion durch basische Katalysatoren, wie Alkalihydroxide und -alkoxide sowie tertiäre Amine beschleunigt werden kann. Falls erwünscht, können solche Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reaktionssystem, zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Abbaureaktion erfolgt in Gegenwart von Polyetherolen mit einer Molmasse von 500 bis 6000 g/Mol und einer Hydroxylfunktionalität von 2 bis 5. Solche Polyetherole werden üblicherweise bei der Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Besonders geeignet sind Polyetherole auf Propylenoxidbasis mit Molmassen von über 1000 g/Mol und Hydroxylfunktionalitäten von 2 bis 3. Das Gewichtsverhältnis der Polyetherole zu den Polyurethanabfällen beträgt vorzugsweise 0,2—2 : 1, weiter vorzugsweise 0,5—1 : 1.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Polyetherole vor oder während der Abbaureaktion mit kohlenstoffungesättigten, carbonylgruppenhaltigen Monomeren einer radikalischen Pffropfungsreaktion unterzogen werden. Durch diese Maßnahme gelingt es, die entstandenen heterogenen Produkte in dispersem Zustand zu stabilisieren. Wird das Umsetzen dagegen ohne eine solche Pffropfungsreaktion durchgeführt, erhält man zwar weitgehend abgebaute Polyurethane, jedoch findet die Reaktion je nach den Gewichtsverhältnissen der Reaktanten im hochviskosen bis halbfesten Zustand statt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte sind dann in der Regel ebenfalls fest bis hochviskos und meist heterogen bis grobdispers.

Bei dem Versuch, die Reaktion lediglich in Gegenwart von Diolen oder Polyetherolen durchzuführen oder mit diesen die Abbauprodukte in eine niederviskose, anwendungstechnisch brauchbare Form zu bringen, erhält man in der Regel inhomogene Produkte. Wird dahingegen die Abbaureaktion gemäß der Erfindung in Gegenwart von gepffropften Polyetherolen durchgeführt, entstehen feindisperse flüssige Produkte mit ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften.

Insbesondere entstehen beim erfindungsgemäßen Verfahren keine hohe Hydroxylfunktionalität, sondern dazu gegensätzlich niederfunktionelle Produkte, die sich wiederum zur Herstellung weicher Polyurethane eignen.

Als kohlenstoffungesättigte, carbonylgruppenhaltige Monomere eignen sich besonders acylgruppenhaltige Monomere, wie (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure sowie Allyl- und Vinylcarbonsäureester. Bevorzugt werden dabei solche Substanzen eingesetzt, die leicht zugänglich, leicht zu handhaben, kostengünstig und gegebenenfalls mit anderen Monomeren gut polymerisierbar sind. Insbesondere bevorzugt werden (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder deren Derivate, wie etwa deren Anhydride und Ester, eingesetzt. Eine Pffropfung mit einem anderen kohlenstoffungesättigten Comonomeren, wie beispielsweise Styrol, kann erwünscht sein, um beispielsweise die Dispersionsstabilität zu erhöhen oder die Teilchengröße der Abbauprodukte zu steuern.

Das Gewichtsverhältnis der kohlenstoffungesättigten, carbonylgruppenhaltigen Monomeren zu den Polyetherolen beträgt vorzugsweise 0,01—0,2 : 1, weiter vorzugsweise 0,05—0,1 : 1.

Die Pffropfungsreaktion erfolgt geeigneterweise thermisch oder in Gegenwart von für die radikalische Polymerisation üblichen Radikalbildnern, wie Peroxiden oder Azoverbindungen. Solche Radikalbildner werden geeigneterweise in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfmasse, eingesetzt. Beispiele geeigneter Radikalbildner sind Azodiisobutyronitril, Dibenzoylperoxid, Di-tert-butylperoxid und Cumolhydroperoxid. Die Auswahl der Radikalbildner hängt von der Temperatur ab, bei der die Pffropfungsreaktion durchgeführt wird. Geeignete Temperaturen für die Pffropfungsreaktion betragen 20 bis 200°C. Um im Falle niedriger Temperaturen die Pffropfungsreaktion zu beschleunigen, können übliche Beschleuniger, wie Amine oder Metallverbindungen, zugesetzt werden. Die Pffropfungsreaktion kann zu Beginn des Verfahrens extern oder in dem für die Abbaureaktion eingesetzten Reaktionsbehälter erfolgen. Ebenso ist es möglich, die Pffropfungsreaktion gleichzeitig mit der Abbaureaktion ablaufen zu lassen.

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, die Abbaureaktion in Gegenwart von Wasser und/oder flüchtigen Carbonensäuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, durchzuführen. Bei dieser Verfahrensweise werden alle Reagentien, einschließlich den gepffropften Polyetherolen, vorgelegt und mit Polyurethanabfällen überschichtet. Bei Temperaturen ab etwa 140°C wird dann das Polyurethan unter Druck durch Wasser- und Säuredampf verflüssigt und zusammen in eine disperse flüssige Masse umgewandelt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Komponenten bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter verringertem Druck, werden Reaktionsprodukte mit den vorgenannten Eigenschaften erhalten. Vorteilhaft ist hierbei die Durchführung der Reaktion in einer Schneckenmaschine bei Temperaturen über 150°C und entsprechend kurzen Reaktionszeiten, wobei die flüchtigen Bestandteile in einer Entgasungszone des Extruders leicht entfernbar sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Satzbetrieb oder kontinuierlich mit in der Reaktionstechnik üblichen Apparaturen durchgeführt werden. Die einfachste Art der Umsetzung ist die diskontinuierliche Arbeitsweise in einem beheizbaren Rührkessel. Hierbei wird entweder das gepffropfte Polyetherol, zusammen mit den cyclischen Dicarbonsäureanhydriden und/oder

Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, vorgelegt oder die Pfröpfungsreaktion im Rührkessel, beispielsweise während der Aufheizphase oder während der Abbaureaktion durchgeführt. Die Zudosierung der normalerweise zerkleinerten Polyurethanabfälle erfolgt bei erhöhter Temperatur, so daß der Reaktorinhalt rührfähig bleibt und bei erhöhter Temperatur gehalten wird. Das Verfahren wird unter Rühren solange fortgesetzt, bis der Reaktorinhalt in einen niederviskosen, feindispersen Zustand übergegangen ist. Danach wird das Reaktionsprodukt abgekühlt und gegebenenfalls über ein Filter abgepumpt.

Bei der Wahl der Reaktionsvorrichtung und Arbeitsgerätschaften ist zu berücksichtigen, daß sich das Reaktionsgemisch in der Hauptphase der Abbaureaktion in einem hochviskosen bis pastösen Zustand befindet. Durch entsprechend ausgelegte Rühr- bzw. Dispergiervorrichtungen und Knetorgane können Misch-, Dispergier- und Wärmeübertragungsvorgänge in einer dem Fachmann bekannten Weise optimiert werden.

Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die kontinuierliche Arbeitsweise in mehrstufigen Rührreaktoren, Schneckenmaschinen oder Knetern. Diese Arbeitsweise ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn bei leicht abbaubaren Polyurethantypen und entsprechend hohen Reaktionstemperaturen, gegebenenfalls unter Mitwirkung von Katalysatoren, hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden können. Durch Anwendung hoher Scherkräfte sowie Auswahl entsprechender Dispergier-, Schnecken- oder Knetwerkzeuge läßt sich die Abbaureaktion beschleunigen und der Dispersionsgrad der Reaktionsprodukte verbessern. Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise werden geeigneterweise die zerkleinerten Polyurethanabfälle zusammen mit den Dicarbonsäureanhydriden und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten unter Zusatz gepfropfter Polyetherole in die beheizte Reaktionszone eindosiert. Die Verweilzeit in der ersten und der weiteren Reaktionszone wird so reguliert, daß nach Austritt aus der Reaktionszone das Polyurethan weitgehend abgebaut ist und in einem flüssig-dispersen Zustand vorliegt. Gegebenenfalls kann der Zusatz der gepfropften Polyetherole bei verschiedenen Reaktionszonen erfolgen, um beispielsweise eine geeignete Viskositätseinstellung des Reaktionsgemisches in den verschiedenen Zonen zu erreichen. Ebenfalls ist es möglich, die Pfröpfungsreaktion in den entsprechenden Reaktionszonen simultan zur Abbaureaktion durchzuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

In einem mit Rührer ausgestatteten, elektrisch beheizten und temperierbaren Dreihalskolben werden 180 g eines langkettigen Polyethertriols mit einer Molmasse von ca. 4000 g/Mol zusammen mit 12 g Acrylsäurebutylester und 4 g Methylethylketonperoxid und 45 g Bernsteinsäureanhydrid innerhalb einer Stunde auf 200°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden 300 g wassergetriebene, auf Toluylendiisocyanat (TDI)-Basis hergestellte Polyurethanweichschaumstoffabfälle so zugegeben, daß die Temperatur auf 200°C gehalten wird. Danach werden weitere 2 Stunden bei 200°C gerührt und unter Rühren abgekühlt. Das feindisperse Produkt hat folgendes typische Eigenschaftsbild:

Viskosität: 16 Pa·s bei 25°C

Hydroxylzahl: 30 mg KOH/g
Partikelgröße: < 30 µm
Toluylendiamin: 0,5 Gew.-%

Das Reaktionsprodukt ist in beliebigen Verhältnissen mit Polyetherolen auf der Basis von Propylenoxid mischbar und läßt sich in derartigen Gemischen problemlos zu neuen Polyurethanweichschaumstoffen verarbeiten.

Beispiel 2

In einer wie in Beispiel 1 beschriebenen Versuchsanordnung werden 30 g Bernsteinsäureanhydrid, 20 g Phthalsäureanhydrid, 5 g Maleinsäureanhydrid sowie 3 g Cumolhydroperoxid in 150 g eines Polyetherdiols mit einer Molmasse von 2000 g/Mol unter Rühren auf 210°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden 350 g eines auf Basis von Methylen-di-p-phenyldiisocyanat (MDI) und einem polymermodifizierten Polyetherol hergestellten Polyurethanweichschaumstoffes innerhalb einer Stunde zugesetzt und anschließend eine weitere Stunde bei 210°C intensiv gerührt. Nach Abkühlung hat das Produkt folgende Eigenschaften:

Viskosität: 13 Pa·s
Hydroxylzahl: 35 mg KOH/g
Säurezahl: 5 mg KOH/g
Partikelgröße: < 50 µm
Methylen-diphenyldiamin: 0,2 Gew.-%

Das Produkt ist in beliebigen Verhältnissen mit Polyetherolen mischbar und läßt sich in derartigen Gemischen problemlos zu neuen Polyurethanweichschaumstoffen verarbeiten.

Beispiel 3

In einer zweistufigen, kontinuierlich arbeitenden Rührkesselanordnung mit einem Gesamtreaktionsvolumen von 8 Liter werden in den ersten Rührreaktor folgende Stoffmengen pro Stunden eindosiert:

2800 g RRIM (reinforced reaction injection moulded)-Polyharnstoffurethan
400 g Bernsteinsäureanhydrid
1400 g Polyethertriol (Molmasse 4000 g/Mol)
80 g Hydroxyethylacrylat
60 g Di-tert.-Butylperoxid

Das Gemisch fließt bei 200°C kontinuierlich durch die Anlage und verläßt den zweiten Reaktor als viskose disperse Masse. Das Reaktionsprodukt hat folgende Eigenschaften:

Viskosität: ca. 25 Pa·s, strukturviskos
Hydroxylzahl: 120 mg KOH/g
Säurezahl: 6 mg KOH/g
Methylen-diphenyldiamin: 0,2 Gew.-%

(Bei der Alkoholyse von RRIM-Polyharnstoffurethanen werden sehr viel höhere Hydroxylzahlen erhalten.)

Das kurzglasfaserhaltige, lagerstabile Produkt, das mit unterschiedlichsten Diolen und Polyolen mischbar ist, kann mit Hilfe üblicher Katalysatoren mit MDI zu hartelastischen bis harten Polyurethanen umgesetzt werden.

Beispiel 4

Halbharter granulierter, mit ABS—PVC -Folien kaschierter Polyurethanintegralschaumstoff wird im Gewichtsverhältnis 10 zu 1,8 mit Bernsteinsäureanhydrid in einen gegenläufigen Zweischneckenextruder eindosiert und bei 220°C geschert. In die zweite und dritte Zone des Extruders werden jeweils im Gewichtsverhältnis 3 zu 10, bezogen auf das Polyurethan, ein Gemisch aus 10 Teilen des zur Herstellung des Polyurethans verwendeten Basispolyethertriols (Molmasse 4000 g/Mol) und 0,3 Teilen Acrylsäure sowie 0,2 Teilen Cumolhydroperoxid zudosiert. Das den Extruder verlassende Produkt wird weitere 30 Minuten bei 200°C gerührt. Nach Abkühlen hat das Produkt folgende Eigenschaften:

Viskosität: 19 Pa·s
Hydroxylzahl: 45 mg KOH/g
Säurezahl: 5 mg KOH/g
Methyldiphenyldiamin: 0,1 Gew.-%

Beispiel 5

In einem Drucktopf werden 200 ml Wasser, 40 ml Ameisensäure, 20 g Bernsteinsäure sowie 100 g eines mit Acrylsäure gepfropften Polyethertriols (Molmasse 4500 g/Mol) mit einer Hydroxylzahl von 35 g/Mol vorgelegt und mit 150 g eines mit TDI hergestellten, wassergetriebenen Polyurethanschaumstoffes überschichtet. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und eine Stunde bei 150°C gehalten, wobei sich ein Druck von ca. 4 bar aufbaut. Danach werden bei 150°C flüchtige Bestandteile entfernt und unter Rühren mit 100 g eines Polyethertriols (Molmasse 4500 g/Mol) verdünnt. Man erhält eine feindisperse viskose Flüssigkeit, aus der mit MDI ein weicher Schaumstoff herstellbar ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von isocyanatreaktiven Polyoldispersionen, bei dem Polyurethanabfälle mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden aus der Gruppe Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Äpfelsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, dihalogenierte Phthalsäureanhydride, tetrahalogenierte Phthalsäureanhydride und Diels-Alder-Addukte von Maleinsäureanhydrid und/oder den diesen Anhydriden zugrundeliegenden Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten in Gegenwart von Polyetherolen mit einer Molmasse von 500 bis 6000 g/Mol und einer Hydroxylfunktionalität von 2 bis 5 bei einer Temperatur von 140 bis 250°C einer Abbaureaktion unterzogen werden, wobei die Polyetherole vor oder während der Abbaureaktion mit kohlenstoffungesättigten, carbonylgruppenhaltigen Monomeren einer radikalischen Pfropfungsreaktion unterzogen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Polyurethanabfälle auf der Basis von weichen bis halbhartem, gegebenenfalls mit anderen Polymeren und/oder Füllstoffen vermischten Polyurethanen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Gewichtsverhältnis der cyclischen Dicarbonsäureanhydride und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Derivate zu den Polyurethanabfällen 0,05—1 : 1 beträgt.
4. Verfahren nach mindestens einem der vorange-

henden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis der Polyetherole zu den Polyurethanabfällen 0,2—2 : 1 beträgt.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei als kohlenstoffungesättigte, carbonylgruppenhaltige Monomere (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder deren Derivate, gegebenenfalls zusammen mit anderen kohlenstoffungesättigten Comonomeren verwendet werden.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis der kohlenstoffungesättigten, carbonylgruppenhaltigen Monomeren zu den Polyetherolen 0,01—0,2 : 1 beträgt.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Pfropfungsreaktion in Gegenwart von Radikalbildnern durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei als Radikalbildner Peroxide oder Azoverbindungen verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Radikalbildner in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfungsmasse, eingesetzt werden.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Abbaureaktion in Gegenwart von Wasser unter Druck durchgeführt wird.

11. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei dieses kontinuierlich in mehrstufigen Rührreaktoren, Schneckenmaschinen oder Knetern durchgeführt wird.

12. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche hergestellten Polyoldispersionen zur Herstellung von Polyurethanen.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)